

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公表特許公報(A)

(11)【公表番号】

特表2003-514114(P2003-514114
A)

(43)【公表日】

平成15年4月15日(2003. 4. 15)

Public Availability

(43)【公表日】

平成15年4月15日(2003. 4. 15)

Technical

(54)【発明の名称】

プラズマ被膜表面仕上げの方法及び装置

(51)【国際特許分類第7版】

C23C 4/12

B05C 9/12

B05D 3/04

H05H 1/30

1/34

1/42

【FI】

C23C 4/12

B05C 9/12

B05D 3/04 C

H05H 1/30

1/34

1/42

【全頁数】

21

【テーマコード(参考)】

4D0754F0424K031

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Domestic Publication of PCT Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Translation (T)]

Japan Publication of PCT Application 2003 - 514114 (P2003
- 514114A)

(43) [Publication Date of Translation]

Heisei 15 year April 15 day (2003.4 . 15)

(43) [Publication Date of Translation]

Heisei 15 year April 15 day (2003.4 . 15)

(54) [Title of Invention]

**METHOD AND EQUIPMENT OF PLASMA COATING
SURFACE FINISH**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C23C 4/12

B05C 9/12

B05D 3/04

H05H 1/30

1/34

1/42

[FI]

C23C 4/12

B05C 9/12

B05D 3/04 C

H05H 1/30

1/34

1/42

[Number of Pages in Document]

21

[Theme Code (For Reference)]

4 D0754F0424K0 31

JP2003514114A

2003-4-15

【Fターム(参考)】

4D075 AA01 BB49Z BB57Z 4F042 DA05 DD36
DD38 4K031 CB51 DA04 EA01

[F Term (For Reference)]

4 D075 AA01 BB49Z BB57Z 4F042 DA05 DD36 DD38 4K0
31 CB51 DA04 EA01

Filing

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

【予備審査請求】

有

[Provisional Request for Examination]

Possession

(21)【出願番号】

特願2001-535626(P2001-535626)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 535626 (P2001 - 535626)

(86)(22)【出願日】

平成12年3月17日(2000. 3. 17)

(86)(22) [Application Date]

2000 March 17 days (2000.3 . 17)

International Filing

(86)(22)【出願日】

平成12年3月17日(2000. 3. 17)

(86)(22) [Application Date]

2000 March 17 days (2000.3 . 17)

(85)【翻訳文提出日】

平成14年4月30日(2002. 4. 30)

(85) [Date of Submission of Translation]

Heisei 14 year April 30 days (2002.4 . 30)

(86)【国際出願番号】

PCT/EP00/02401

(86) [International Application Number]

PCT/European Patent 00/02401

(87)【国際公開番号】

WO01/032949

(87) [International Publication Number]

WO 01/032949

(87)【国際公開日】

平成13年5月10日(2001. 5. 10)

(87) [International Publication Date]

Heisei 13 year May 10 day (2001.5 . 10)

(81)【指定国】

EP (AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE
IT LU MC NL PT SE) JP US

(81) [Designated States]

EP (AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC
NL PT SE) JP US

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

299 19 142. 7

(31) [Priority Application Number]

29919142.7

(32)【優先日】

平成11年10月30日(1999. 10. 30)

(32) [Priority Date]

1999 October 30 days (1999.10 . 30)

(33)【優先権主張国】

ドイツ(DE)

(33) [Priority Country]

Germany (DE)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【氏名又は名称】

プラズマトリート ゲゼルシャフト ミット ベシュ
レンクテル ハフツング

【氏名又は名称原語表記】

PlasmaTreat GmbH

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, D-33803 ステインハー
ゲン, ビサムウェグ 10

【住所又は居所原語表記】

Bisamweg 10 D-33803 Steinhagen

(71)【出願人】

【氏名又は名称】

フラウンホーファー-ゲゼルシャフト ツァー
フェルデルング デア アンゲヴァンテン フォーシ
ヤング アインゲトラーゲナー フェアアイン

【氏名又は名称原語表記】

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER ANGEWANDTEN F
ORSCHUNG E. V.

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, ミュンヘン D-80636 レ
オンロッドストラッセ, 54

【住所又は居所原語表記】

Leonrodstr. 54 D-80636 Munchen

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

フォーンセル, ペーター

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 スペンジ D-32139 キー
フェルンウェグ 8

(72)【発明者】

【氏名】

ブスケ, クリスチャン

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, ステインハーゲン D-33
803 メッシュルス ホフ 14

(72)【発明者】

[Name]

PLASMA LAYER ゲゼ JP11 SHAFT MIT ベ
SCHLENK テ JP11 HOUGH ツング

[Name in Original Language]

plasma Treat GmbH

[Address]

Federal Republic of Germany, D - 33803 stain Hagen, ビ
sum ウェグ 10

{address or Local Language Convention }

Bi sa mw eg 10 D - 33803 St ein ha gen

(71) [Applicant]

[Name]

フラウン HO FUR - ゲゼ JP11 SHAFT CZAR フェ JP11
デ JP11 ングデア ANE ゲヴァン TEN FOUR ZHANG
ア YNE ゲ JP7 POSITION ナー FAIR EYE ン

[Name in Original Language]

FRAUNHOFER - GESELLSCHA FTZ UR FORDERUNG
DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.

[Address]

Federal Republic of Germany, Munich D - 80636 Leo ン rod
ス jp7 ラッセ. 54

{address or Local Language Convention }

Leonrodstr.54 D - 80636 Munchen

(72) [Inventor]

[Name]

Four ン cell, Peter

[Address]

Federal Republic of Germany ス pen di D - 32139 Keefe
jp11 ンウェグ 8

(72) [Inventor]

[Name]

Buss, Kristian

[Address]

Federal Republic of Germany, stain Hagen D - 33803 mesh
jp11 スホフ 14

(72) [Inventor]

【氏名】

ハルトマン, ウーヴェ

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 ホルンバッド マイネベルグ D-32805 アム フォルステルベルグ 12

(72)【発明者】

【氏名】

パールマン, アルフレッド

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, オステルホルツ D-27711 ヘルマンローンスーウェグ 34

(72)【発明者】

【氏名】

エリンゴウスト, ガイド

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, D-28355 ブレーメン, ロックウインケラー ヒアストラッセ 19A

(72)【発明者】

【氏名】

ビシング, クラウスデー.

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国, モーサム D-27321 アルテドルフストラッセ 10

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

前田 均 (外2名)

Abstract

(57)【要約】

【解決手段】

プラズマにより前駆体材料に反応を生じさせて、反応生成物を表面(34)に堆積させ、大気圧において反応と共に堆積を生じさせる被膜表面仕上げの方法であって、作動ガスが励起区域(12)を通過することにより、プラズマジェット(28)が発生し、前記前駆体材料が分離して前記作動ガスから前記プラズマジェットに供給される被膜表面仕

[Name]

hull jp7 man, Wu ヴェ

[Address]

Federal Republic of Germany ホ jp11 l#n-l#ba ッド マ yne bell グ D - 32805 Am フォ jp11 ester bell グ 12

(72) [Inventor]

[Name]

bar man, Alfred

[Address]

Federal Republic of Germany, male テル Holtz D - 27711 Herrmann - lawn l#su-l#u@e@tugu 34

(72) [Inventor]

[Name]

エ Malus pumila Miller var. domestica Schneider (apple) mortar jp7, guide

[Address]

Federal Republic of Germany, D - 28355 fluctuation— men, lock Wien Kellar ヒ ground jp7 ラッセ 19 A

(72) [Inventor]

[Name]

ビ syn グ, Klaus - D.

[Address]

Federal Republic of Germany, Mho sum D - 27321 al テ dollar フス jp7 ラッセ 10

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Maeda equal (2 others)

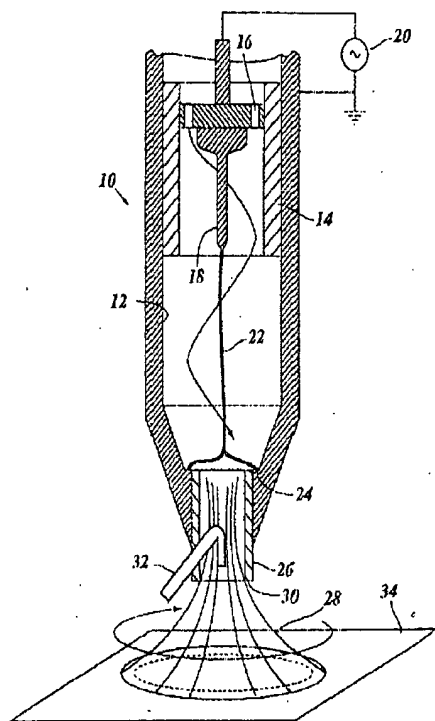
(57) [Abstract]

[Means to Solve the Problems]

Causing reaction in precursor material due to plasma , accumulating reaction product in surface (34), in atmospheric pressure with reaction with method of the coating surface finish which causes accumulation, plasma jet (28) occurs due to factthat operating gas passes excitation section (12), method. of coating surface finish which theaforementioned precursor material separates and from aforementioned

上げの方法。

operating gas issupplied to aforementioned plasma jet



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラズマにより前駆体材料に反応を生じさせて、反応生成物を表面(34)に堆積させ、大気圧において反応と共に堆積を生じさせる被膜表面仕上げの方法であって、

作動ガスが、励起区域(12)を通過することにより、プラズマジェット(28;28';28'')が発生し、

前記前駆体材料が、前記作動ガスから独立して、前記プラズマジェットに供給される被膜表面仕上げの方法。

【請求項 2】

前記プラズマジェットに供給される前記前駆体材料が、液体及び/又は固体の状態の要素を含む請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記プラズマジェットが前記励起区域(12)を離れた後に通過する出口開口部(36;48)に、前記前駆体材料が流入される請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

[Claim(s)]

Causing reaction in precursor material due to {Claim 1 } plasma , accumulating the reaction product in surface (34), in atmospheric pressure with reaction with method of coating surface finish which causes accumulation,

operating gas, plasma jet (28; 28' ; 28 '') occurs by passing excitation section (12),

Aforementioned precursor material, becoming independent from aforementioned operating gas, method. of coating surface finish which is supplied to aforementioned plasma jet

[Claim 2]

Aforementioned precursor material which is supplied to aforementioned plasma jet, method. of Claim 1 which includes element of state of liquid and/or solid

[Claim 3]

Aforementioned plasma jet aforementioned excitation section (12) after leaving, in outlet opening (36; 48) which is passed, method. which is stated in Claim 1 or 2 where aforementioned precursor material flows

[Claim 4]

ベンチュリノズル(36)として構成される前記出口開口部に、ベンチュリ効果を利用して、前記前駆体ガスが供給される請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記プラズマジェット(28')が前記励起区域(12)を離れた後に通過する出口開口部(48)の下流の前記プラズマジェットの中に、前記前駆体材料が流入される請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 6】

前記前駆体材料が、前記励起区域で形成される前記プラズマジェットの中に、前記励起区域(12)の下流の領域で流入される請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 7】

作動ガスを通過させて流し、プラズマジェット(28;28';28'')を前記作動ガスの励起によって発生させるノズル経路(12)を形成するハウジング(10)を具備したプラズマノズルを有し、

前駆体材料が、供給手段(32;36、38、40)によって前記プラズマジェットに供給される被膜表面仕上(34)の装置。

【請求項 8】

前記プラズマノズルが、管状で電氣的に導電性のハウジング(10)と、電極(18)と、を前記ノズル経路(12)内に同軸方向に有し、

前記ノズル経路(12)を通過して流れる前記作動ガスが、前記ノズル経路で発生する電氣的な放電により励起されるように、高周波発生器(20)が、前記電極(18)と前記ハウジングの間に電圧を印加する請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】

前記ハウジング(10)が、前記ノズル経路(12)内で前記作動ガスを渦巻回転させるための渦巻手段を有する請求項 8 記載の装置。

【請求項 10】

電氣的に絶縁性材料の管状の口部(26)が、前記ノズル経路(12)の出口に挿入され、

In aforementioned outlet opening which is formed venturi nozzle (36) as, making use of venturi effect, method. which is stated in Claim 3 where the aforementioned precursor gas is supplied

[Claim 5]

Aforementioned plasma jet (28') aforementioned excitation section (12) after leaving, in aforementioned plasma jet of downstream of outlet opening (48) which is passed, method. which is stated in Claim 1 or 2 where the aforementioned precursor material flows

[Claim 6]

Aforementioned precursor material, in aforementioned plasma jet which is formed with aforementioned excitation section, method. which is stated in Claim 1 or 2 which flows with domain of downstream of aforementioned excitation section (12)

[Claim 7]

Passing operating gas, plasma nozzle which possesses housing (10) which forms nozzle pathway (12) which it lets flow, generates plasma jet (28; 28'; 28'') with excitation of aforementioned operating gas possessing,

precursor material, equipment. of coating surface finish (34) which is supplied to the aforementioned plasma jet with supply means (32; 36, 38 and 40)

[Claim 8]

Aforementioned plasma nozzle, with tubular in electrical housing of electrical conductivity (10) with, electrode (18) with, inside aforementioned nozzle pathway (12) in coaxial direction possessing,

Passing aforementioned nozzle pathway (12), way aforementioned operating gas which flows, excitation it is done with electrical discharge which occurs with aforementioned nozzle pathway, high frequency generator (20), aforementioned electrode (18) with between aforementioned housing equipment. which is stated in Claim 7 which voltage imparting is done

[Claim 9]

Aforementioned housing (10), inside aforementioned nozzle pathway (12) the aforementioned operating gas vortex equipment. which is stated in Claim 8 which possesses vortex means in order to turn

[Claim 10]

In electrical tubular opening (26) of insulating property material, is inserted in outlet of aforementioned nozzle pathway (12),

前記前駆体を供給する供給装置が、前記口部(26)の中に放出させるランス(32)である請求項 9 記載の装置。

【請求項 11】

前記前駆体ガスを供給する前記供給装置が、前記ノズル経路(12)の出口の下流のプラズマジェットの中に放出させるランス(32)である請求項 7~9 の何れかに記載の装置。

【請求項 12】

前記前駆体材料を供給する前記供給装置が、前記ノズル経路(12)の出口を形成するベンチュリノズル(36)である請求項 7~10 の何れかに記載の装置。

【請求項 13】

前記前駆体ガスを供給する前記供給手段が、前記プラズマノズルを貫通する電氣的に絶縁性の管(54)であり、

前記供給装置の開口部が、前記ノズル経路(12)の内部又は外部に位置する請求項 7~12 の何れかに記載の装置。

【請求項 14】

保護用ガス(52)で前記プラズマジェットを包み込むための不活性ガス用ノズル(50)が、前記プラズマノズル(10)の出口を囲む請求項 7~13 の何れかに記載の装置。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマにより前駆体材料に反応が生じさせて、反応生成物を表面に堆積させ、大気圧において反応と共に堆積を生じさせる被膜表面仕上げの方法に関する。

【0002】

【従来技術】

従来のプラズマ被膜及びプラズマ重合処理の方法の場合、真空、或いは少なくとも大気圧と比較して非常に減圧された圧力の下で、被膜されるべくワークピース上に材料を堆積させる。

従って、これらの方法は高価な装置を必要とし、特に、被膜されるべくワークピースは、通常、真空チャンバの中に連続的に入れることが出来

supply apparatus which supplies aforementioned precursor, equipment. which is stated in Claim 9 which is a lance (32) which is discharged in the aforementioned opening (26)

[Claim 11]

Aforementioned supply apparatus which supplies aforementioned precursor gas, the equipment. which is stated in either of Claim 7~9 which is a lance (32) which is discharged in plasma jet of downstream of outlet of the aforementioned nozzle pathway (12)

[Claim 12]

Aforementioned supply apparatus which supplies aforementioned precursor material, the equipment. which is stated in either of Claim 7~10 which is a venturi nozzle (36) which forms outlet of aforementioned nozzle pathway (12)

[Claim 13]

Aforementioned supply means which supplies aforementioned precursor gas, in electrical which penetrates aforementioned plasma nozzle with insulating tube (54),

opening of aforementioned supply apparatus, equipment. which is stated in either of Claim 7~12 which is in position of inside or outside of the aforementioned nozzle pathway (12)

[Claim 14]

nozzle (50) for inert gas in order to wrap aforementioned plasma jet with gas (52) for protection, equipment. which is stated in either of Claim 7~13 which surrounds outlet of aforementioned plasma nozzle (10)

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention reaction occurring in precursor material due to plasma, accumulating reaction product in surface, with reaction regards method of coating surface finish which causes accumulation in atmospheric pressure.

【0002】

[Prior Art]

In case of method of conventional plasma coating and plasma polymerization treatment, in order that very under pressure which vacuum is done, coating it is done the vacuum, or at least by comparison with atmospheric pressure material is accumulated on work piece.

Therefore, in order that these method need expensive equipment, especially, the coating are done usually, you insert work piece, in continuous in the vacuum chamber, it not to be

ず、代わりにバッチ方式を導入しなければなら
ないで、それ故に多くの実用的な適用が経済
的に実現不可能とされている。

従って、比較的安価な大量生産される生産物の
被膜に関して、プラズマ被膜或いはプラズマ重
合被膜の方法の知られる利点を有し、特に正確
な構成及び固有の定められた輪郭で非常に薄
い層を選択的に形成する事が可能であると共
に、大気圧の下で遂行可能な方法が望まれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ブラウンシュヴァイク(Braunschweig)にある
Fraunhofer-Institut Schicht und
Oberflächentechnik(ブラウンホーファー-インス
ティテュット シヤイト ウント オーベルフリーヘンテ
クニク)(IST)の R.Thyren による刊行物「大気圧
下でのプラズマ重合」において、この目的のた
めに、コロナ放電により大気圧下でのプラズマ
を生成させる方法が提案された。

コロナ放電は、放電バリアとしての誘電体を具
備した作動電極と、ワークピースの後方に配置
される対向電極と、の間で発生される。

ガス状の前駆体材料は、所謂ガスシャワーによ
り、作動電極とワークピースとの間の放電ギャ
ップに供給される。

しかしながら、この方法によると、10~20[nm/s]の
水準の並みの被膜形成速度しか得られない。

更なる欠点は、作動電極と、ワークピース或い
は対向電極との間の非常に狭い放電区域にし
かプラズマが形成されないことである。

その結果として、作動電極をワークピースの間
近に移動させなければならず、従って、作動電
極とワークピースとの間の距離が重要な製造条
件となり、しばしば電極の姿勢を、特にワーク
ピースの幾何学的配列に対しても相対的に適合さ
せる必要がある。

【0004】

本発明の目的は、容易に遂行し、効果的に容易
に制御可能な被膜形成を可能とする上述のタイ
プの方法、及びこの方法を遂行するのに適当な
装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この目的は、独立した請求項において得られる

possible, batch system must be introduced into substituting,
because, therefore many practical applications are made
unrealizable in economical.

Therefore, in regard to coating of product which relatively
inexpensive mass production is done, it possesses benefit
where method of plasma coating or plasma polymerization
coating is known, selectively it is possible with profile where
especially correct constitution and peculiar are decided to
form very thin layer, and also, accomplishment possible
method is desired under the atmospheric pressure.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

Because of this objective, method which forms plasma under
atmospheric pressure with corona discharge was proposed
with R.Thyren of Fraunhofer-Institut Schicht und
Oberflächentechnik (ブラウン Ho fur -yne to ス T. テュ
shy tow ン jp7 o bell free ン technique) (IST) which is
brown Xu ヴァイク (Brauns chweig) in publication "plasma
polymerization under atmospheric pressure ".

corona discharge, occurs counterelectrode which is arranged
in rearward direction of the working electrode and work piece
which possess dielectric as discharge baria and, in between.

precursor material of gaseous is supplied to discharge gap
between working electrode and work piece by generally
known gas shower .

But, only common coating formation speed of level of 10 - 20
[nm/s] it can acquire with this method .

Further deficiency working electrode and is that plasma is
formed to only discharge section whose work piece or
counterelectrode between is very narrow.

As result, working electrode must be moved work piece
nearby, therefore, it is necessary to become manufacturing
condition where distance between working electrode and
work piece is important, often posture of electrode, vis-a-vis
the geometric array of especially work piece to conform
relatively.

【0004】

Method of above-mentioned type which accomplishes
objective of this invention, easily, makes controllable coating
formation possible easily in effective. And it is to offer
suitable equipment in order to accomplish this method.

【0005】

[Means to Solve the Problems]

This objective is achieved by distinct feature which is

明確な特徴により達成される。

【0006】

本発明の方法について、作動ガスが励起区域を通過することによって、プラズマジェットが生成され、前駆体材料(precursor material)が作動ガスから独立してプラズマジェットに供給される。

【0007】

本発明に従って、大気圧中のプラズマは、コロナ放電の放電区域より非常に大きな範囲を有するジェットの形態である事実により、プラズマジェットが、被膜されるべく基材の表面を擦って通り、被膜工程は容易に遂行されることが可能である。

この目的では、基材の後方の対向電極を必要としないので、ワークピースをより厚くしても良く及び/又は複雑な形状としても良い。

前駆体材料は、作動ガスから独立して供給され、励起区域においてのみ発生するプラズマジェットの中に供給されるので、前駆体材料自身は、励起区域の全体と交差する必要がない。

この事は、一般的にモノマー粉末からなる前駆体材料が分解されず、又は、さなければ化学的に励起区域で変化されない重要な利点である。

従って、ポリマーのような被膜を基材の表面上に堆積させる望ましい反応のために、使用可能な反応の相手の数は、従来の方法の場合と比較して非常に多い。

この効果のために、驚くことに、10 以上の要因によって、大気圧下のプラズマにより従来達成されていた被膜速度を超える速い被膜形成速度を達成することが可能となる。

励起区域及び基材の表面に関連して、前駆体材料が供給される位置の選定は、被膜形成工程を反応し易いように制御することが可能な製造条件に相当する。

反応し易い前駆体材料を、励起区域から下流の比較的冷たいプラズマジェットに供給することが可能である。

このプラズマジェットの低い温度は、200 deg C 或いはそれ以下の温度までのみで安定している前駆体材料に効果的に被膜させる能力を与える。

モノマーの望ましい反応に必要なとされる励起エネルギーは、主として、冷たいプラズマジェットに大量に含有されている自由電子、イオン又は自

acquired in the Claim which becomes independent.

[0006]

Concerning method of this invention, operating gas plasma jet is formed the excitation section is passed by , precursor material (precursor material) becomes independent from the operating gas and is supplied to plasma jet.

[0007]

Following to this invention, as for plasma in atmospheric pressure, in order that plasma jet, coating is done by fact which is a morphological form of jet which possesses range which is very larger than discharge section of corona discharge, rubbing surface of substrate, sort, as for the coating step it is accomplished it is possible easily .

Because with this objective, counterelectrode of rearward direction of substrate is not needed, to be good making work piece thicker as and/or complex form it is good.

precursor material to be supplied, becoming independent from operating gas, because it is supplied in plasma jet which occurs only in excitation section, precursor material itself entirety of excitation section does not have necessity to cross.

As for this, precursor material which consists of monomer powder generally is not disassembled, or, it is an important benefit which otherwise in the chemical does not change with excitation section.

Therefore, accumulates coating like polymer on surface of the substrate for desirable reaction, quantity of counterpart of useable reaction it is very many by comparison with case of conventional method.

Fast coating formation speed where because of this effect, in being surprised, with factor of 10 or more, it exceeds coating velocity which is achieved until recently by plasma under atmospheric pressure is achieved becomes possible.

Pertaining to surface of excitation section and substrate, as for selection of position where precursor material is supplied, coating formation process in order to be easy to react, is controlled is suitable to possible manufacturing condition.

precursor material which is easy to react, is supplied to plasma jet where the downstream is cool relatively from excitation section is possible .

temperature where this plasma jet is low gives capacity which coating is done to effective in precursor material which is stabilized with only 200 deg C or to temperature of less than that.

excitation energy which is needed for reaction where monomer is desirable is offered mainly, free electron, ion which in cool plasma jet in the large scale is contained or by

由ラジカルにより提供される。

前駆体材料を供給する位置を励起区域の方向により上流に動かす程、反応を促進するイオン、自由ラジカルなどの密度がより高くなる。

前駆体材料の供給のための位置を励起区域の下流の領域に移動した場合でも、モノマーの直接的な励起は所定の範囲で可能である。

この方法において、励起状態を、使用される個々の前駆体材料に応じて最適化することが可能である。

概して、本発明の方法の利点は、一方のプラズマ発生工程と、他方の前駆体材料のプラズマ励起工程と、が異なる区域で、あったとしても部分的に空間的に重複する区域だけで、発生する点である。

その結果として、相互に害となる効果を回避することが可能となる。

【0008】

本発明の有益な展開は、従属項から生ずる。

【0009】

前処理材料は、気体の状態で供給される必要は必ずしもなく、代わりに、液体又は固体、粉体の状態で供給されることも可能である。

その結果として、反応区域においてのみ、気化され、昇華される。

さらに、前駆体材料に染料や顔料のような固体の小片を加えることが可能であり、それがポリマー層を埋めるようにぎっしり取り囲み、基材表面に堆積する。

この方法において、被膜の色、粗さ又は電気的な導電特性は、必要とされるように調整することが可能である。

【0010】

プラズマジェットの中に前駆体材料を供給するために、プラズマジェットの中に前駆体材料を吸引する手段として、ベンチュリ効果を使用することも可能である。

一方、前駆体材料が活発に供給される場合、プラズマジェットとの前駆体材料の混合の程度は、前駆体材料がプラズマジェットに供給される位置で、角度の選択によって選択的に影響される。

free radical .

ion, free radical or other density which promotes extent and reaction which move position which supplies precursor material to upstream due to direction of excitation section becomes higher.

position for supplying precursor material even with when it moved to domain of downstream of excitation section, direct excitation of monomer is possible in predetermined range.

Regarding to this method, optimization it does according to individual precursor material which excited state, is used it is possible .

Generally, benefit of method of this invention assuming that with the section where step. of plasma excitation of precursor material of step. other of on one hand plasma generation differs, it was with just section which overlap is done, is point which occurs in partially spatial.

As result, effect which becomes damage mutually is evaded becomes possible.

【0008】

beneficial development of this invention occurs from subordination section.

【0009】

As for pretreatment material charge, as for necessity to be supplied with the state of gas it is not always, in substituting, also it is possible to be supplied with state of liquid or solid, powder.

As result, only in reaction section, it evaporates, sublimation is done.

Furthermore, small piece of solid like dye or pigment in precursor material is added, being possible , in order for that to bury polymer layer, you surround closely, accumulate in substrate surface.

Regarding to this method, color of coating, in order to be needed, adjusts roughness or electrical conduction characteristic, is possible .

【0010】

In order to supply precursor material in plasma jet, also it is possible to use venturi effect as means which absorbs precursor material in plasma jet.

On one hand, when precursor material is supplied actively, extent of mixture of precursor material of plasma jet, with position where precursor material is supplied to plasma jet, selectively is influenced with selection of angle.

[0011]

それに対応して、渦巻きのプラズマジェットの場合、前駆体材料が渦巻きと同一の方向、又は、反対の方向に供給される。

[0012]

前処理材料の望ましい反応を減圧又は不活性な雰囲気において発生させる必要がある場合、適切な保護用ガスで外側からプラズマジェットを取り囲むことが可能であり、その結果として、反応区域は、ガスの保護層によって周囲の空気から分離される。

[0013]

望ましい反応のために特有の温度が必要とされる場合、この温度は、例えば、作動ガスにより及び/又はプラズマノズルの開口部の加熱により達成することが可能である。

[0014]

プラズマジェットを生成するために、例えば、他の目的のためのドイツ国出願DE19532412C2に類似したプラズマノズルを使用することが可能である。

より大きな被膜の表面仕上げのために、一つ又はそれ以上のそのようなノズルを偏心して回転ヘッドに配置することが可能である(欧州特許公報第 986993 号公報)。

さらに、プラズマジェットが回転軸に対して角度をもって噴出するような回転ノズルを使用することが可能である(ドイツ国出願 DE-U-29911974 号)。

[0015]

その様なノズルでプラズマを発生するために、3つの領域、即ち、(a)直接的なプラズマ励起が発生し、その結果としてモノマーの破壊だけでなく強力な励起が存在するアーク放電の領域、(b)ほとんどモノマーの破壊がないにも関わらず、効果的に緩やかに励起する間接的なプラズマ励起領域、(c)モノマーの少量の破壊及び強力な励起により特徴付けられる混合領域、に大別することが可能である。

[0016]

【発明の実施の形態】

以下に、図面に基づいて、本発明の実施例について詳述する。

ここにおいて、

[0011]

Corresponding to that, in case of plasma jet of coil, precursor material same direction as coil, or, is supplied to opposedirection.

[0012]

When it is necessary to occur reaction whose pretreatment material charge isdesirable in vacuum or inert atmosphere, with gas for appropriateprotection plasma jet is surrounded from outside, being possible, reaction section with protective layer of gas is separated from the air of periphery as result.

[0013]

When temperature which is peculiar for desirable reaction is needed,achieves this temperature, is possible with for example operating gas with heating opening of and/or plasma nozzle.

[0014]

In order to form plasma jet, plasma nozzle which resembles to Germany application DE19532412C2 for for example other objective is used is possible.

Because of surface finish of a larger coating, eccentricity doing that kind of nozzle of one or a plurality, it arranges it is possible in rotary head, (European Patent communique No. 98 6993 disclosure).

Furthermore, plasma jet uses rotary nozzle which jet is doneis possible with angle vis-a-vis rotating shaft, (Germany application DE-U-29911974 number).

[0015]

In order to generate plasma with kind of nozzle, 3 domain, namely(a) direct plasma excitation occur, domain、 of arc discharge where strong excitation exists notonly destruction of monomer as result (b) there is notdestruction of most monomer relation, It roughly classifies to mixing area、 which is characterized leniently bydestruction and strong excitation of trace of indirect plasma excitation domain、 (c) monomer which excitation is done in effective it is possible .

[0016]

[Embodiment of the Invention]

Below, you detail concerning Working Example of based on the drawing、 this invention.

At this point,

図 1 は、本発明の方法の第 1 実施形態を遂行するためのプラズマノズルの断面図である。

図 2 は、第 2 実施形態のプラズマノズルの断面図である。

図 3 は、図 2 に対する直角平面における図 2 のプラズマノズルの頭部の断面図である。

図 4 は、第 3 実施形態のプラズマノズルの頭部の断面図である。

図 5 は、第 4 実施形態のプラズマノズルの断面図である。

【0017】

図 1 に示すように、プラズマノズルは、下端部で円錐状に先細となる延びたノズル経路 12 を形成する管状ハウジング 10 を有する。

電気的に絶縁するセラミック管 14 がノズル経路 12 に挿入されている。

空気等の作動ガスが、ノズル経路 12 の上端部に供給され、セラミック管 14 に挿入された螺旋装置 16 により螺旋状にされる。

その結果として、図において螺旋形の矢印で記号化されているように、作動ガスが渦を巻いてノズル経路 12 を通過する。

ノズル経路 12 に、渦巻の中心部が形成され、ハウジングの軸に沿って延びる。

【0018】

同軸方向にノズル経路 12 に延びるピン状の電極 18 が、螺旋装置 16 に設けられており、当該電極 18 は、高周波発生器 20 によって発生される高周波の直流電圧に接続されている。

高周波発生器 20 により発生される電圧は、数 [kV] の水準であり、例えば 20[kHz] の水準の周波数を有する。

【0019】

金属からなるハウジング 10 は、接地されており、対向電極として機能する。

その結果として、電気放電が、電極 18 とハウジング 10 との間で発生する。

電圧が印加されると、まず、直流電圧の高周波とセラミック管 14 の誘電特性により、螺旋装置 16 と電極 18 とにコロナ放電が生じる。

このコロナ放電により、電極 18 からハウジング

Figure 1 is sectional view of plasma nozzle in order to accomplish first embodiment of method of this invention.

Figure 2 is sectional view of plasma nozzle of second embodiment.

As for Figure 3, it is a sectional view of head of plasma nozzle of Figure 2 in right angle plane for Figure 2.

Figure 4 is sectional view of head of plasma nozzle of third embodiment.

Figure 5 is sectional view of plasma nozzle of 4 th embodiment.

【0017】

As shown in Figure 1, it possesses tubular housing 10 which forms nozzle pathway 12 where plasma nozzle with bottom end becomes point in cone and extends.

In electrical ceramic tube 14 which insulating is done is inserted in the nozzle pathway 12.

air or other operating gas, is supplied by upper end of nozzle pathway 12, makes spiral by spiral equipment 16 which is inserted in ceramic tube 14.

As symbolic conversion done with arrow of helical shape as result, in the figure, operating gas winding eddy, nozzle pathway 12 is passed.

core of vortex is formed by nozzle pathway 12, extends alongside the axis of housing.

【0018】

electrode 18 of pin shape which extends to nozzle pathway 12 in coaxial direction, is provided in spiral equipment 16, this said electrode 18 is connected to direct current voltage of the high frequency which occurs with high frequency generator 20.

voltage which occurs by high frequency generator 20, with level of several [kV], has frequency of level of for example 20 [kHz].

【0019】

housing 10 which consists of metal is done, footprint functions as counterelectrode.

As result, electricity discharge, occurs between electrode 18 and the housing 10.

When voltage is done imparting, in spiral equipment 16 and electrode 18 corona discharge occurs first, due to high frequency of direct current voltage and dielectric property of the ceramic tube 14.

Due to this corona discharge, arc discharge to housing 10

10 へのアーク放電が発生する。

この放電のアーク 22 は、螺旋状の作動ガスの流れにより運ばれ、ガスの流れの渦巻の中心部を運ばれ、その結果として、アークは電極 18 の先端部からハウジングの軸に沿ってほとんど直線状に延び、ハウジング 10 の開口部の領域においてのみ放射状にハウジングの壁に向かって分岐する。

実施例に示されるように、ハウジング 10 は、ノズル経路 12 のテーパ状の端部に、突出部 24 が形成されており、当該突出部 24 は、放射線状に内側方向に突出し、事実上の対向電極を形成し、当該突出部が、放射状に分岐するアーク 22 の分岐を拾い上げる。

それと共に、当該分岐が、ガスの渦巻方向に回転し、その結果として、突出部 24 の不均整な摩耗を回避する。

【0020】

円筒状のセラミック口部 26 は、軸回りの内側の端部が突出部 24 と同じ高さであり、この突出部により直接的に囲まれており、その長さが内側の直径より明らかに大きく、ハウジング 10 の開口部に挿入されている。

アーク 22 により発生されるプラズマは、口部 26 を螺旋状に通過し、熱膨張により、口部 26 を通してその流れに従って加速され、放射線状に広がる。

その結果として、非常に広く広がる扇形状のプラズマジェット 28 が得られる。

このプラズマジェット 28 は、口部 26 の開口端部 30 を過ぎて数[cm]広がり、同時に螺旋状に回転する。

【0021】

このプラズマノズルは、基材 34 のプラズマ被膜又はプラズマ重合のために利用される。

この目的のために、前駆体材料が、口部 26 の内側の集中したプラズマジェットに、ランス 32(lance)により供給される。

【0022】

図 1 に示されるプラズマノズルは、回転軸方向に対照なプラズマジェット 28 を発生する。

一方、図 2 及び図 3 に示すプラズマノズルは、平らな扇形状に広がるプラズマジェット 28' を発生する。

ハウジング 10 の開口部において、ここに、前駆

occurs from electrode 18.

branch does in radial facing toward wall of housing the arc extends to linear for most part from end part of the electrode 18 alongside axis of housing arc 22 of this discharge is carried by flow of operating gas of spiral, is carried core of vortex of flow of gas, as result, only in domain of opening of housing 10.

As shown in Working Example, as for housing 10, protruding part 24 to be formed by the end of taper of nozzle pathway 12, in radiating wires overhang to do the this said protruding part 24, in inside direction, to form in fact counterelectrode, this said protruding part, topick up branch of arc 22 which branch is done in radial.

With that, this said branch, turns to vortex direction of gas, non-balance of protruding part 24 evades wear as result.

[0020]

As for ceramic opening 26 of cylinder, end of inside of axial rotation with same height as protruding part 24, is surrounded directly by this protruding part, length is larger than diameter of inside clearly, is inserted in opening of housing 10.

plasma which occurs by arc 22 passes opening 26 in spiral, following to flow due to thermal expansion, through opening 26, accelerates, spreads to radiating wires.

As result, plasma jet 28 of fan shape which spreads very widely is acquired.

This plasma jet 28, passing open end 30 of opening 26, several [cm] spreading, turnssimultaneously to spiral.

[0021]

This plasma nozzle is utilized plasma coating of substrate 34 or because of plasma polymerization.

Because of this objective, precursor material, is supplied to plasma jet which the inside of opening 26 concentrates, by lance 32 (lance).

[0022]

plasma nozzle which is shown in Figure 1 contrast generates plasma jet 28 in rotating shaft direction.

plasma nozzle which on one hand, is shown in Figure 2 and Figure 3 generates plasma jet 28' which spreads to flat fan shape.

In opening of housing 10, here, opening 26' which

体材料の自己吸引による供給のためのベンチュリノズル 36 を形成する口部 26' が挿入されている。

前駆体材料は、接続用部品 38 を通過して、最初に口部 26' の外側周囲の環状チャンバ 40 に到達し、そして、そこから容易に一つ又はそれ以上の貫通孔を通過して、ベンチュリノズル 36 内に到達する。

従って、前駆体材料が供給される位置は、プラズマジェット 28' が発生され、ノズル経路 12 によって形成され、アーク 22 が貫く励起区域の下流端部に位置される。

【0023】

この例において、ベンチュリノズル 36 が、横方向経路 42 内に放出する。

この横方向経路 42 の両端部は、さらに環状経路 44 に開口されている。

当該環状経路 44 は、口部 26' の周囲に形成されている。

そして、口部の直径方向に延び、口部の端部表面に向かって開口した狭い溝部 46 を通過する。

ベンチュリノズル 36 に到達し、前駆体ガスと混合されたプラズマは、横方向経路 42 で分配され、そして溝部 46 を通じて、扇形状に広がって出る。

この方法において、ここに図示しない基材のストライプ状の表面部分に均一な被膜をすることが可能となる。

【0024】

図 4 は、回転方向に対照的で、比較的鋭い束状のプラズマジェット 28' が発生されるプラズマノズルの開口領域を図示している。

この目的を達成するために、口部 26' が比較的小型の円形状のノズル開口 48 を形成している。

前駆体材料が、ここでもランス 32 を通して供給される。

しかしながら、この際、前駆体材料は、ノズル開口部 48 から下流のプラズマジェット 28' の中に放出される。

前駆体材料を供給する方法は、例えば、前駆体材料が電気的に導電性の堆積物を形成する傾向がある炭素又はそれ以外の物質を含有する場合には、有効である。

forms venturi nozzle 36 for supplying with self absorption of precursor material is inserted.

precursor material, passing part 38 for connection, arrives first in the annular chamber 40 of outside periphery of opening 26' and, passes through hole of one or a plurality easily from there, arrives inside venturi nozzle 36.

Therefore, as for position where precursor material is supplied, plasma jet 28' occurs, is formed with nozzle pathway 12, position is done in downstream end section of excitation section which arc 22 penetrates.

【0023】

In this example, venturi nozzle 36, discharges into horizontal direction pathway 42.

both ends of this horizontal direction pathway 42 furthermore is opened in annular pathway 44.

this said annular pathway 44 is formed to periphery of opening 26'.

And, it extends to diameter direction of opening, it opens it passes narrow groove 46 facing toward end surface of opening.

It arrives in venturi nozzle 36, plasma which precursor gas is mixed is distributed with horizontal direction pathway 42, spreading to fan shape and via groove 46, comes out.

Regarding to this method, here it does uniform coating in surface part of the stripe of unshown substrate, it becomes possible.

【0024】

Figure 4 with contrastive, has illustrated open domain of plasma nozzle where plasma jet 28' of relatively sharp bundle occurs in rotation direction.

In order to achieve this objective, opening 26' forms nozzle opening 48 of round shape of miniature relatively.

precursor material, through lance 32 is supplied even here.

But, in this case, precursor material is discharged in plasma jet 28' of downstream from nozzle opening section 48.

This method which supplies precursor material when carbon which is tendency where for example precursor material forms deposit of electrical conductivity in electrical or substance other than that is contained, is effective.

そのような前駆体ガスを開口部又はプラズマノズルの開口部の上流に供給された場合、プラズマノズルのノズル経路 12 の内部に逆流をもたらし、セラミック管 14 の表面上に導電層を形成し、それによって電極 18 とハウジング 10 との間に短絡を導く可能性もある。

この危険は、図 4 に示される配置によって回避される。

【0025】

さらに、図 4 は、同心上にノズル開口部 48 を囲むガス供給用ノズル 50 により、不活性ガス 52 でプラズマジェット 28 を覆う変形の方法を図示する。

【0026】

不活性ガス及び作動ガスとしての窒素の使用は、前駆体材料の反応物及び/又は反応生成物の酸化を防ぐことが可能である。

【0027】

図 5 は、ハウジング 10 及び電極 18 の内側を通過する絶縁管 54 により前駆体材料が供給される変形を図示する。

完全な対照性により、この配置は、プラズマジェット 28' における前駆体材料の均一な分配が達成される。

さらに、この実施形態は、材料及び加工状態に応じて、管 54 をさらに前に出し又は後に引き、前駆体材料が供給される位置を変化させる有効な可能性を提供する。

特に、管 54 をより後ろに引くと、前駆体材料がノズル経路 12 の下流方向の 3 段目内にも供給される。

管 54 の周囲を螺旋状に進む作動ガスがアーク 22 に接触することによってプラズマジェット 28' が発生するので、ノズル経路 12 の下流領域ではプラズマジェットが既に存在する可能性もあり、その結果として、この場合にも、前駆体材料がプラズマジェット内に供給される。

しかしながら、この方法の実施形態の場合、ノズルの開口領域内でのプラズマの制限のために、前駆体材料は一般的にある程度の高温に曝されている。

同様の環境の下で、前駆体材料のほんの一部もまた、アーク 22 により直接的な接触により分解される。

しかしながら、前駆体材料のある構成要素にとって、この方法では、高励起エネルギーが有効

When that kind of precursor gas it is supplied to upstream of opening of opening or plasma nozzle, it brings backflow to internal of nozzle pathway 12 of plasma nozzle, forms conducting layer on surface of ceramic tube 14, there is also a possibility which leads shunting between electrode 18 and a possibility which leads shunting between housing 10 with that.

This hazard is evaded with arrangement which is shown in Figure 4.

[0025]

Furthermore, Figure 4 illustrates method of deformation which covers plasma jet 28 with inert gas 52 with nozzle 50 for gas supply which surrounds nozzle opening section 48 on concentric.

[0026]

Use of nitrogen as inert gas and operating gas prevents oxidation of the reaction product and/or reaction product of precursor material, it is possible.

[0027]

Figure 5 illustrates deformation where precursor material is supplied by insulating tube 54 which passes inside of housing 10 and electrode 18.

With complete contrast characteristic, as for this arrangement, uniform distribution of the precursor material in plasma jet 28' is achieved.

Furthermore, this embodiment, furthermore it puts out tube 54 before according to material and processing state, or pulls afterwards, position where precursor material is supplied it offers effective possibility which changes.

Especially, when it pulls from tube 54 to rear, precursor material is supplied even inside third step of downstream direction of nozzle pathway 12.

Because operating gas which advances to spiral plasma jet 28' generates the periphery of tube 54 it contacts arc 22 due to, with the downstream domain of nozzle pathway 12 there is also a possibility where plasma jet already exists, as result, in this case, precursor material is supplied inside the plasma jet.

But, in case of embodiment of this method, for restricting plasma inside open domain of nozzle, precursor material is exposed to high temperature of certain extent generally.

Under similar environment, it is disassembled also just portion of precursor material and with arc 22 by direct contact.

But, because with this method, high excitation energy effective use is done for the constituent which has precursor

利用されるので、このことは積極的に良い効果をもたらすこととなる。

【0028】

図 2 に示すプラズマノズルにより、処理量及び/又は作動ガスの渦巻が増加する事実により、類似する効果が達成される。

結果として、ハウジング 10 又は口部 26' の壁に分岐するアーク 22 の分岐は、ベンチュリノズル 36 により深く貫通し、そして任意的にノズル開口部の外側のループ形状に「吹かれる」。

その結果として、供給される前駆体ガスがアークに接触する部分を増加させたり減少させたりする。

【0029】

上述の説明において、他の方法と結合させることも可能であるプラズマノズル及び供給システムの複数の配置の可能性を 4 つの例により図示した。

例えば、図 1、図 4 又は図 5 の円形状のノズル開口部を、図 2 のベンチュリノズル 36 に類似したベンチュリノズルとして構成しても良く、前駆体ガスを吸引するのに使用しても良い。

反対に、図 2 の魚尾状ノズルが使用される場合、前駆体材料が口部 26' から下流へプラズマジェット 28' 又はノズル経路 12 に供給されても良い。

図 4 に示すように、不活性ガス 52 と共にプラズマジェットの外側の取り扱いは、他の例においても実現することも可能である。

【0030】

実験室の実験において、前駆体ガスとして、ヘキサメチルジシクロキサン、テトラエトキシシラン又はプロパンを使用し、本発明の方法により、300~400[nm/s]の被膜形成速度が得られた。

被膜は基材に良く付着しており、溶剤に対する耐性を有した。

【0031】

最後に、基材がプラズマジェットで処理される前に、例えば、前駆体材料が、エアロゾル又は超音波により、蒸着により、スプレーにより、回転により又はドクターブレード又は基材の表面上に静電的に供給され、基材と共にプラズマジェットに前駆体材料を供給する変形の方法も考えられる。

【図面の簡単な説明】

material, this means with to bring positively goodeffect.

【0028】

Effect which resembles with fact where vortex of treated amount and/or operating gas increases with plasma nozzle which is shown in Figure 2, is achieved.

As result, to penetrate branch of arc 22 which branch is done, deeply in wall of housing 10 or opening 2 6' due to venturi nozzle 36 ,and in optional in loop shape of outside of nozzle opening section "You are blown ".

As result, it increases and/or decreases portion where precursor gas which is supplied contacts arc.

【0029】

At time of above-mentioned explaining, possibility of arrangement of plural of plasma nozzle and feed system whose also it is possible to connect with other method, was illustrated with example of 4.

nozzle opening section of round shape of for example Figure 1、Figure 4 or Figure 5, it is good constituting,as venturi nozzle which resembles to venturi nozzle 36 of Figure 2 in order to absorb precursor gas using it is good.

When in opposite direction, fish tail condition nozzle of the Figure 2 is used, precursor material from opening 2 6' is good being supplied by the plasma jet 28' or nozzle pathway 12 to downstream.

As shown in Figure 4, with inert gas 52 handling of outside of the plasma jet regarding other example actualizing is possible.

【0030】

At time of experimenting laboratory, as precursor gas, hexamethyl dicyclo キ sun, tetraethoxysilane or propane was used, coating formation speed of 300 - 400 [nm/s] acquired with method of this invention.

coating had deposited well in substrate, possessed resistance for the solvent.

【0031】

Lastly, before substrate is treated with plasma jet, for example precursor material, or is supplied by electrostatic on surface of doctor blade or substrate with the aerosol or ultrasound , with vapor deposition , with spray , by revolution,with substrate also method of deformation which supplies the precursor material to plasma jet is thought.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】

図 1 は、本発明の方法の第 1 実施形態を遂行するためのプラズマノズルの断面図である。

【図 2】

図 2 は、第 2 実施形態のプラズマノズルの断面図である。

【図 3】

図 3 は、図 2 に対する直角平面における図 2 のプラズマノズルの頭部の断面図である。

【図 4】

図 4 は、第 3 実施形態のプラズマノズルの頭部の断面図である。

【図 5】

図 5 は、第 4 実施形態のプラズマノズルの断面図である。

Drawings

【図 1】

[Figure 1]

Figure 1 is sectional view of plasma nozzle in order to accomplish first embodiment of method of this invention.

[Figure 2]

Figure 2 is sectional view of plasma nozzle of second embodiment.

[Figure 3]

As for Figure 3, it is a sectional view of head of plasma nozzle of Figure 2 in right angle plane for Figure 2.

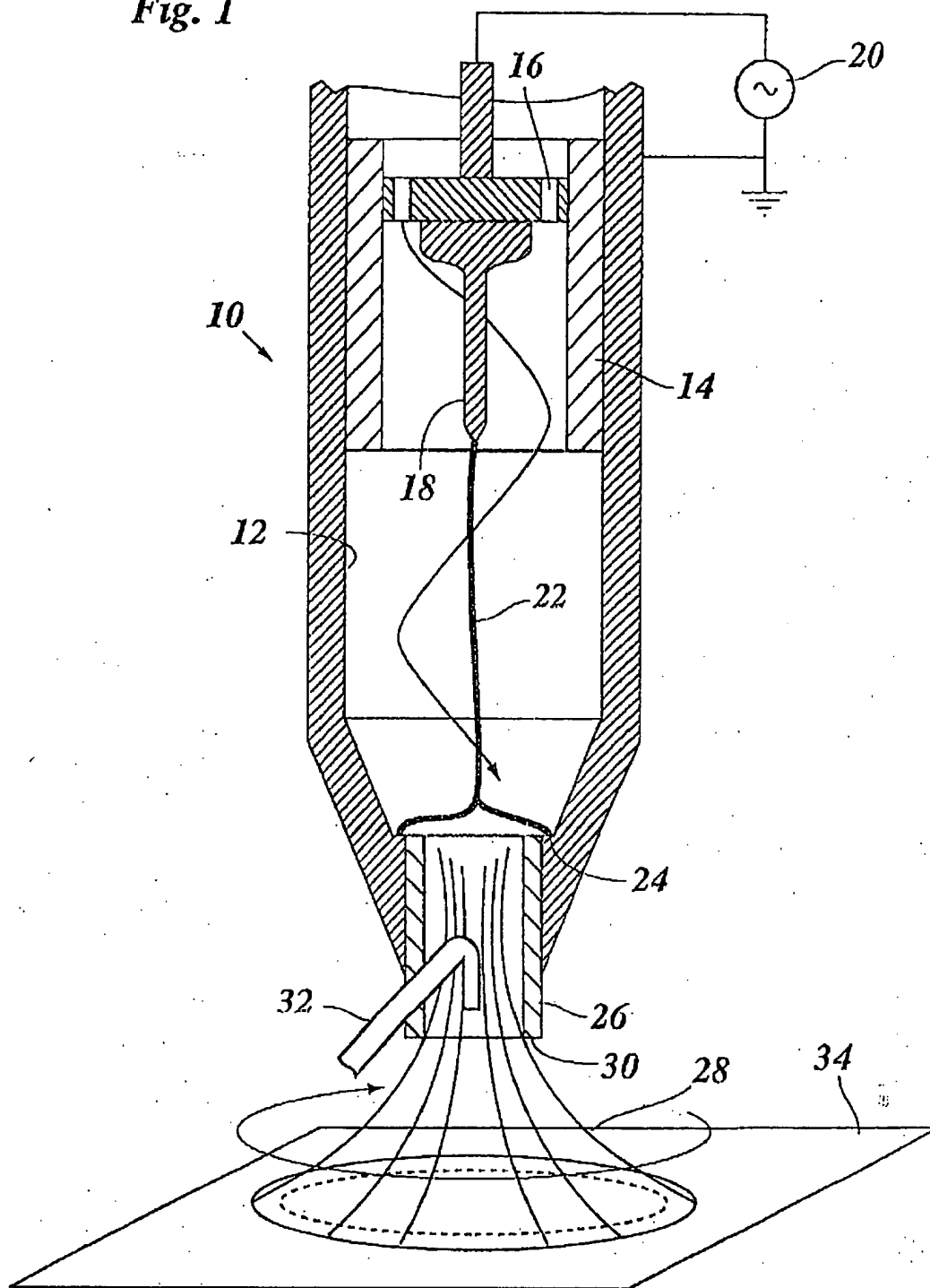
[Figure 4]

Figure 4 is sectional view of head of plasma nozzle of third embodiment.

[Figure 5]

Figure 5 is sectional view of plasma nozzle of 4 th embodiment.

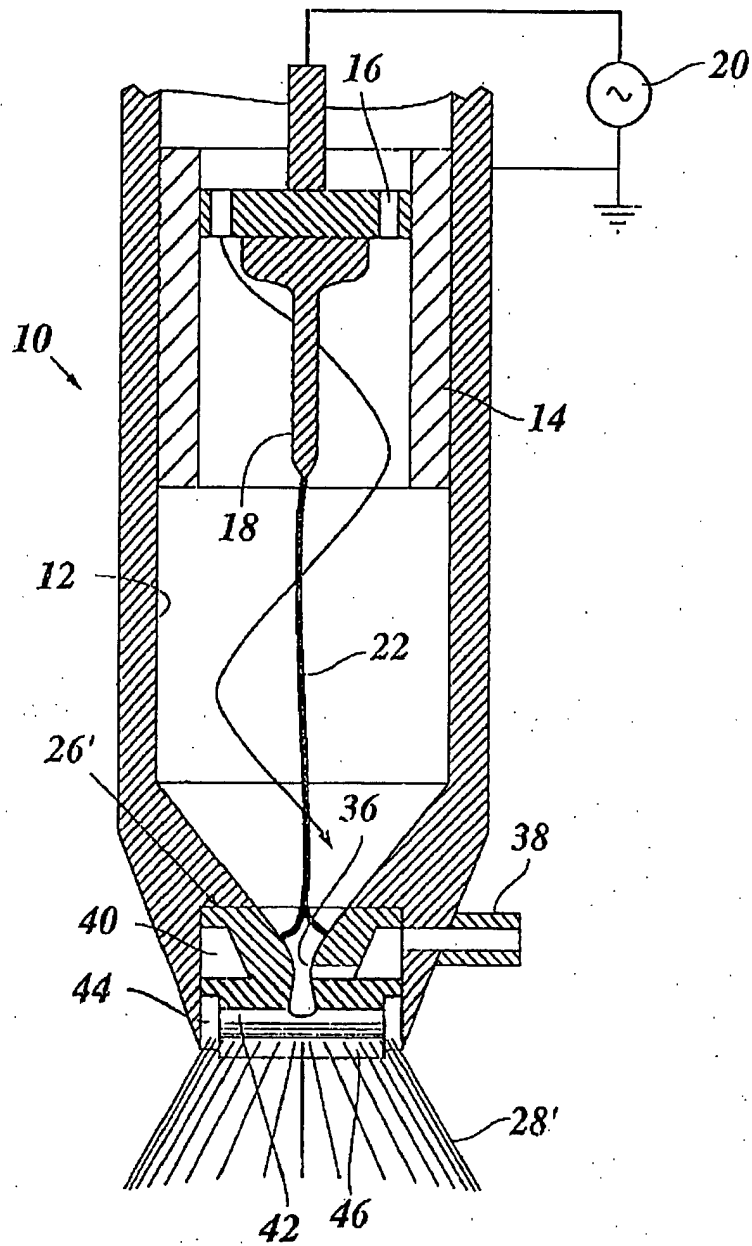
[Figure 1]

Fig. 1

【図2】

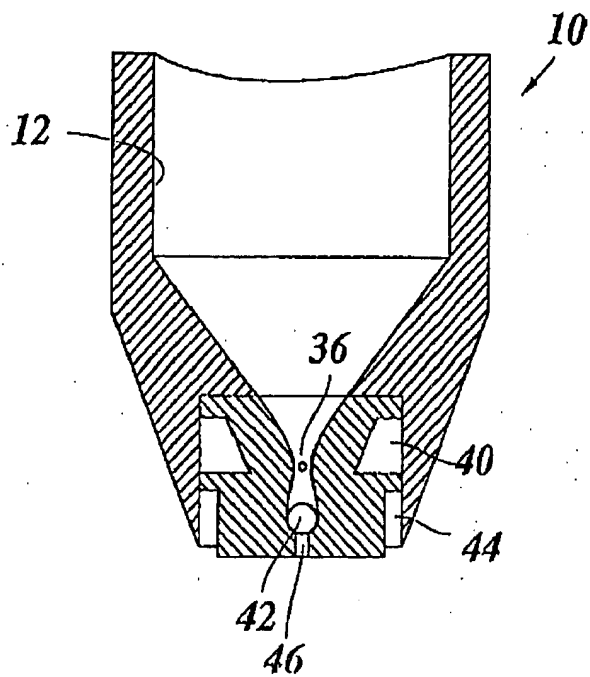
[Figure 2]

Fig. 2



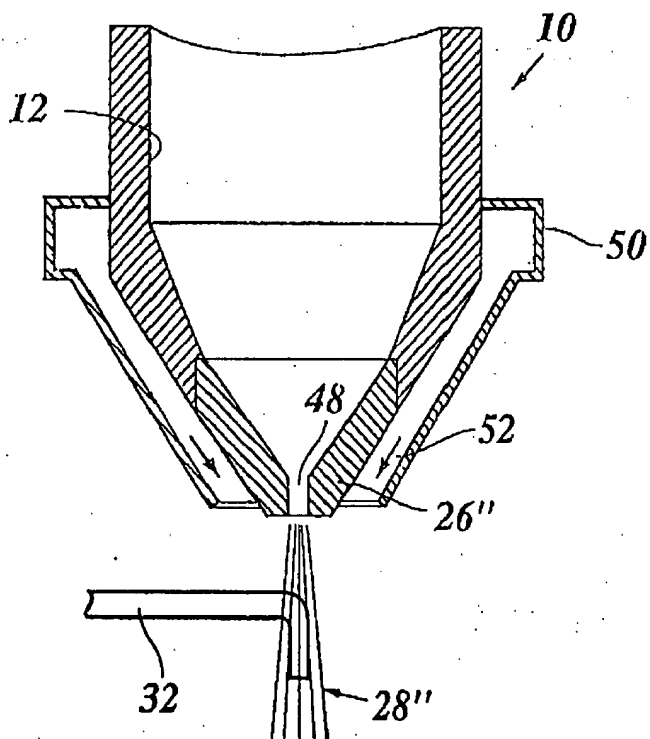
【図3】

[Figure 3]

Fig. 3

【図4】

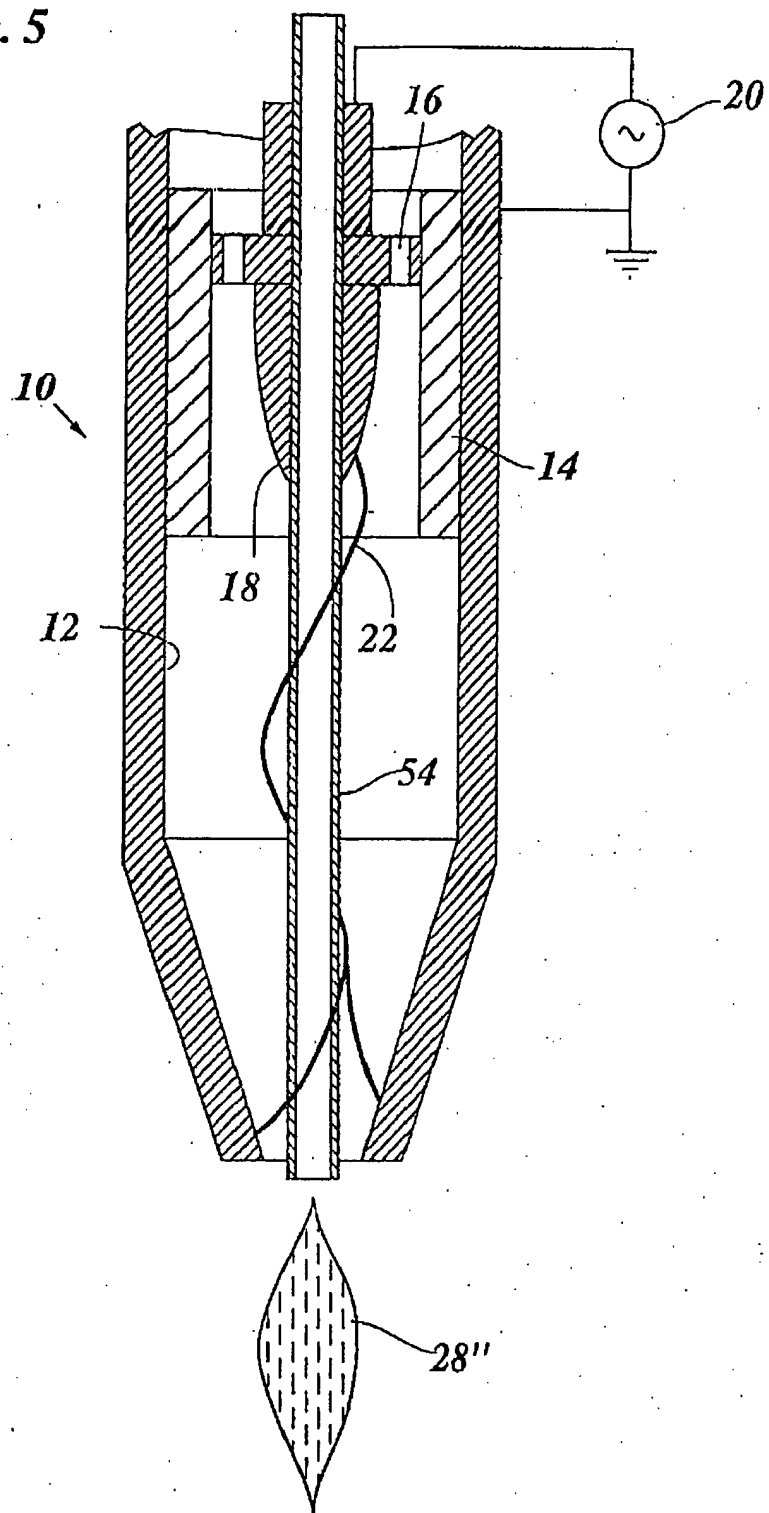
[Figure 4]

Fig. 4

【図5】

[Figure 5]

Fig. 5



JP2003514114A

2003-4-15

<DP N=0018><TXF FR=0001 HE=008 WI=152 LX=0300 LY=0300>【国際調査報告】<EMI
ID=000009 HE=212 WI=139 LX=0360 LY=0385><DP N=0019><EMI ID=000010 HE=212 WI=137
LX=0370 LY=0300><DP N=0020><EMI ID=000011 HE=212 WI=130 LX=0405 LY=0300>